

FIBER REINFORCED COMPOSITE STRUCTURE**Publication number:** JP62232440**Publication date:** 1987-10-12**Inventor:** DONARUDO AARU BURENNAA; KAREN EMU
BONDO; AREN JIEI HANIBARU**Applicant:** LORD CORP**Classification:****- International:** C08J5/04; C08G18/10; C08G18/72; C08G18/74;
C08J5/10; C08J5/24; C08J5/04; C08G18/00; C08J5/24;
(IPC1-7): C08G18/74; C08J5/04; C08J5/10**- european:** C08G18/10; C08J5/24**Application number:** JP19870076558 19870331**Priority number(s):** US19860846443 19860331**Also published as:**

EP0240118 (A2)

US4738999 (A1)

EP0240118 (A3)

EP0240118 (B1)

Report a data error here

Abstract not available for JP62232440

Abstract of corresponding document: **EP0240118**

Compositions comprising elastomeric polyurethane prepolymers comprising the reaction of at least one diisocyanate selected from the group consisting of p-phenylene diisocyanate, m-phenylene diisocyanate, 1,4-cyclohexyl diisocyanate, tetramethylxyl diisocyanate and dimethyl-phenyl diisocyanate and at least one polyol or polythiol characterized by the presence of two hydroxyl or thiol groups or one hydroxy and one thiol group; a monomeric diol or dithiol curing agent and vein forcing fiber are especially useful for preparing fiber-reinforced composite structures, especially for dynamic applications.

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

⑩ 日本国特許庁(J P)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

昭62-232440

⑮ Int. Cl. 4

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 昭和62年(1987)10月12日

C 08 J 5/04
C 08 G 18/74
C 08 J 5/10

C F F
N F F
C F F

7206-4F
7019-4J
7206-4F

審査請求 未請求 発明の数 3 (全8頁)

⑬ 発明の名称 繊維強化複合構造物

⑯ 特 願 昭62-76558

⑰ 出 願 昭62(1987)3月31日

優先権主張 ⑱ 1986年3月31日 ⑲ 米国(U S) ⑳ 846443

㉑ 発 明 者 ドナルド・アール・ブレンナー アメリカ合衆国ペンシルバニア州エリー。ウエストミンスター・ブルバード4531
㉒ 発 明 者 カレン・エム・ボンド アメリカ合衆国ペンシルバニア州エディンボロ。ジェネラル・マツクレイン・ドライブ4951
㉓ 発 明 者 アレン・ジェイ・ハニバル アメリカ合衆国ペンシルバニア州エリー。デアーフフィールド・ドライブ5032
㉔ 出 願 人 ロード・コーポレーション アメリカ合衆国ペンシルバニア州16514-0038 エリー。ビーオーボックス10038 ウェスト・グランドビュー・ブルバード2000
㉕ 代 理 人 弁護士 ウォーレン・ジー・シミオール

明 細 書

1 発明の名称

繊維強化複合構造物

2 特許請求の範囲

1 硬化性マトリックスと該マトリックスに埋め込まれた少なくとも1つの繊維強化要素からなり、前記硬化性マトリックスが、

(a) p-フェニレン・ジイソシアナート、m-フェニレン・ジイソシアナート、1,4-シクロヘキシル・ジイソシアナート、テトラメチルキシリル・ジイソシアナートおよびジメチルジフェニル・ジイソシアナートからなる群から選んだ少なくとも1つのジイソシアナート化合物と、2つの水酸基または2つのチオール基の存在を特徴として他のイソシアナート反応基を含有しない活性水素原子含有化合物との反応生成物からなる少なくとも1つのイソシアナート官能性ポリウレタン組成物；および

(b) 2~20の炭素原子と2つの水酸基また

(1)

はチオール基を有して、他のイソシアナート反応性基を有さないところの前記ポリウレタンの硬化を促進させるのに有効な量の少なくとも1つの単量体化合物；

との混和物からなる弾性ポリウレタン組成物であることを特徴とする構造物材料。

2 前記単量体化合物(b)が、前記ポリウレタン(a)のイソシアナート含量に関して化学量論量で存在することを特徴とする特許請求の範囲第1項に記載の構造物材料。

3 前記ポリウレタン(a)が2~12%の範囲内の遊離イソシアナート含量を有することを特徴とする特許請求の範囲第1項に記載の構造物材料。

4 前記ジイソシアナートがp-フェニレン・ジイソシアナートからなることを特徴とする特許請求の範囲第3項に記載の構造物材料。

5 前記単量体化合物(b)が1,4-ブタン・ジオールからなることを特徴とする特許請求の範囲第4項に記載の構造物材料。

(2)

6 前記単量体化合物(b)がヒドロキノン・ジ-
(β -ヒドロキシ・エチル)エーテルからなることを特徴とする特許請求の範囲第4項に記載の構造材料。

7 前記単量体化合物(b)がレソルシノール・ジ-
(β -ヒドロキシ・エチル)エーテルからなることを特徴とする特許請求の範囲第4項に記載の構造材料。

8 内部に強化材料を分散させている硬化可とう性弾性マトリックスからなり、該硬化可とう性弾性マトリックスが

(a) p-フェニレン・ジイソシアナート、m-フェニレン・ジイソシアナート、1,4-シクロヘキシル・ジイソシアナート、テトラメチルキシリル・ジイソシアナートおよびジメチルジフェニル・ジイソシアナートからなる群から選んだ少なくとも1つのジイソシアナート化合物と、2つの水酸基または2つのチオール基の存在を特徴として他のイソシアナート反応基を含有しない

(3)

特許請求の範囲第10項に記載の複合構造物。

12 前記単量体化合物(b)が1,4-ブタン・ジオールからなることを特徴とする特許請求の範囲第11項に記載の複合構造物。

13 前記単量体化合物(b)がヒドロキノン・ジ-
(β -ヒドロキシ・エチル)エーテルからなることを特徴とする特許請求の範囲第11項に記載の複合構造物。

14 前記単量体化合物(b)がレソルシノール・ジ-
(β -ヒドロキシ・エチル)エーテルからなることを特徴とする特許請求の範囲第11項に記載の複合構造物。

15 (f) 繊維強化材料を、

(a) p-フェニレン・ジイソシアナート、m-フェニレン・ジイソシアナート、1,4-シクロヘキシル・ジイソシアナート、テトラメチルキシリル・ジイソシアナートおよびジメチルジフェニル・ジイソシアナートからなる群から選んだ少なくとも1つのジイソシアナ

(5)

活性水素原子含有化合物との反応生成物からなる少なくとも1つのイソシアナート官能性ポリウレタン組成物；および

(b) 2~20の炭素原子と2つの水酸基またはチオール基を有して、他のイソシアナート反応性基を有さないところの前記ポリウレタンの硬化を促進させるのに有効量の少なくとも1つの単量体化合物；

の反応生成物からなることを特徴とする複合構造物。

9 前記単量体化合物(b)が、前記ポリウレタン(a)のイソシアナート含量に関して化学量論量で存在することを特徴とする特許請求の範囲第8項に記載の複合構造物。

10 前記ポリウレタン(a)が2~12%の範囲内の遊離イソシアナート含量を有することを特徴とする特許請求の範囲第8項に記載の複合構造物。

11 前記ジイソシアナートがp-フェニレン・ジイソシアナートからなることを特徴とする

(4)

ート化合物と、2つの水酸基または2つのチオール基の存在を特徴として他のイソシアナート反応基を含有しない活性水素原子含有化合物との反応生成物からなる少なくとも1つのイソシアナート官能性ポリウレタン組成物；および

(b) 2~20の炭素原子と2つの水酸基またはチオール基を有して、他のイソシアナート反応性基を有さないところの前記ポリウレタンの硬化を促進させるのに有効量の少なくとも1つの単量体化合物；

の混和物からなる硬化性弾性マトリックス組成物で処理する工程；

(c) かかる処理された材料の積層補強材を形成する工程；および

(d) かかる積層補強材を硬化して繊維強化複合物を提供する工程からなることを特徴とする繊維強化複合物の製造方法。

(6)

16. 前記単量体化合物(b)が、前記ポリウレタン(a)のイソシアナート含量に関して化学量論量で存在することを特徴とする特許請求の範囲第15項に記載の方法。
17. 前記ポリウレタン(a)が2～12%の範囲内の遊離イソシアナート含量を有することを特徴とする特許請求の範囲第15項に記載の方法。
18. 前記ジイソシアナートがp-フェニレン・ジイソシアナートからなることを特徴とする特許請求の範囲第17項に記載の方法。
19. 前記単量体化合物(b)が1,4-ブタン・ジオールからなることを特徴とする特許請求の範囲第18項に記載の方法。
20. 前記単量体化合物(b)がヒドロキノン・ジ-(β -ヒドロキシ・エチル)エーテルからなることを特徴とする特許請求の範囲第18項に記載の方法。
21. 前記単量体化合物(b)がレゾルシノール・ジ-(β -ヒドロキシ・エチル)エーテルから

(7)

く使用されているが、それらは、例えば耐衝撃性、ねじり荷重下、或いは部材間の非整列下において全く不満足なものであつた。かかる硬い複合材料の性質を改良する試みは設計および組成的な方法のいずれかまたは両方を含んでいた。例えば、スマイス(Smith)らの米国特許第4,325,174号は熱硬化樹脂(望ましくはエポキシ樹脂)からなる硬いマトリックス中で硬化した繊維強化材からなる管状ドライブ・シャフトを開示している。シャフトの設計およびその外装が他の性質を低下させることなくその重量の低下に特に有効である。

Cheney の米国特許第4,325,255号は面に整合および面に非整合のこわさを有する弾性ビームを含む無軸受ロータ・ブレード・システムを開示している。弾性ビームの整合こわさは可とう性の異なる複数の材料を使用することによつて得られる。特定の実施態様において、その弾性ビームは可とう性および剛性のエポキシ樹脂の混合物からなるマトリックスと共同でガラスや炭素繊維のような高モジュラス弾性繊維の複数層を含む複合

(9)

なることを特徴とする特許請求の範囲第18項に記載の方法。

3 発明の詳細な説明

産業上の利用分野

本発明は繊維強化複合構造物に関する。さらに詳しくは、本発明は中に繊維強化材料を組み入れた硬化ポリウレタン・エラストマー・マトリックスからなる繊維強化複合構造物に関する。

従来の技術

結合剤相と繊維強化相からなる繊維強化複合構造物はそれらの極めて高い比強度、すなわち比重で引張強さを割つた値が高いために種々の工学技術の分野で使用されている周知の商品である。これら物質の異方性のため、補強繊維および結合剤の強度が重要であるが、繊維が主部を占める。熱硬化性または熱可塑性の結合材はそれらの接着性、耐疲労性、耐熱性、耐薬品性、耐湿性、などに基づいて選ぶ。

熱硬化性結合剤樹脂は典型的にもろく、硬いガラス質材料に硬化する。かかる硬い複合材料は広

(8)

構造物からなる。英国特許明細書第1,346,997号は、複合材料の可とう性、もろさおよび減衰を改良すべく繊維強化材を含む剛性マトリックスを天然または合成ゴムで被覆した複合構造物を開示している。特開昭第53-73732号は耐衝撃性および振動減衰特性を改良するために熱硬化性剛性樹脂にゴムおよび熱可塑性樹脂を添加することを開示している。

熱硬化性剛性マトリックスの強じん化は耐衝撃性、耐割れ性および振動減衰特性の改善に有効である(特開昭第53-73732号参照)が、マトリックスの可とう性には余り効果がない。可とう性化(Cheney の米国特許第4,325,255号参照)はマトリックスのモジュラスを下げるることによつて可とう性を改善しているけれども、それは他の性質の劣化を伴う。

繊維強化複合構造物が静荷重を受けるとき、熱硬化性および熱可塑性マトリックス材料の脆性は不利ではない。しかしながら、その複合構造物が回転、非整列および振動力のような動荷重を受け

(10)

る場合には、剛性マトリックス材料の高モジュラスおよび低伸張性に由来する可とう性の不足は重要になる。剛性マトリックス材料の低可とう性に対する応答は、部材をより長く設計することによつてできる、例えば種々の静的および飛行条件に対してフラップ、リードラグおよびヘリコプターのロータにおける荷重および運動を調節するためエポキシ・マトリックス複合体を使用するとき、かなり長い屈曲が必要であつた。部材の長さを大きくすることによつて可とう性は改善できるが、他の問題、例えば高速度で運転されるドライブシャフトのような長い部材の円形回転のずれからもたらされるブーミング（騒音）が生じる。

エポキシおよびポリエステル樹脂のような剛性マトリックス材料を弾性材料のような可とう性材料に全部または一部取り替えることが提案されている。例えば、サンダース（Sanders）らの米国特許第 4,455,123 号は長手方向に端から端まで延在する繊維強化材を中間部によつて連結された端部領域を有する連接要素からなる繊維強化複

(1 1)

4,023,835 号は地下下水道や排水管を接合する軸継手用として特に適した可とう性スリーブを開示している。そのスリーブは弾性結合剤とらせん状に配向された繊維強化材との組合せからなる繊維強化複合体である。その弾性結合材料は天然、ネオプレン、ステレン・ブタジエンおよびポリブタジエン・ゴムを含む天然または合成弾性材料にすることができる。多官能性ポリオールで硬化した弾性ポリエステルウレタン・プレポリマーが望ましい弾性材料である。Spedman らの米国特許第 3,808,078 号は各々がポリウレタン・プレポリマーのような硬化性弾性材料を含浸した複数のガラス繊維からなるガラス繊維ケーブルを開示している。その特許権所有者によると、ケーブルは使用中にたわむので、内部摩耗および破損抵抗が改善される。

発明が解決しようとする問題点

弾性マトリックス材料は剛性材料よりも可とう性を著しく改善する。低モジュラスと高い伸びとの組合せは剛性マトリックスでは得られないマト

(1 3)

合物を開示している。端部領域の繊維はエポキシ樹脂のような熱硬化剛性マトリックスに埋め込まれる。そして中間領域の繊維はゴムや弾性ポリウレタンのような弾性材料に埋め込まれる。その複合体の構造は、その縦軸の回りに端部領域を弾性ねじり移動させると言われている。コバルター（Kobaltier）の米国特許第 3,860,134 号は、(1)繊維強化材を含まない天然のエチレン・プロピレンおよびポリイソブレン・ゴムの天然、合成またはシリコーンを主成分としたエラストマーと、(2)繊維強化材を含む天然、合成またはシリコーンを主成分としたエラストマーをらせん状に巻いた交互の層からなる主円すい形本体部を有する可とう性ノズルからなる複合体を開示している。また、(2)として天然、合成またはシリコーンを主成分としたエラストマーでカプセル封じまたは含浸させた繊維強化剛性マトリックスを使用することができる。それらの複合体は可とう性を提供すると共に圧力および構造荷重に耐える十分な剛性を有すると言われている。Ewing らの米国特許第

(1 2)

リックスの優先方向における性能を与え、従つて特に動的用途において剛性マトリックス複合体では不可能である製品の機会を与える。それらの約束にもかかわらず、これらの材料を繊維強化複合体に使用する努力は、低加工性、製造の困難さ、複合体の構造的不完全性、著しい内部熱の発生および温度に起因するマトリック材料の性質の変化によつて限定されてきた。強化構造要素、特にばね、可とう性の継手、ドライブシャフトおよびヘリコプター・ロータの屈曲部のようなエネルギーの貯蔵や運動適用作用をする構造要素用の結合剤樹脂には明確な要求が残つたままである。

問題点を解決するための手段

本発明により、動屈曲条件下における低熱蓄積、中心間の高非整列に適応する能力、優れた疲労寿命、優れた耐水、耐薬品および耐摩耗性、および広い温度範囲（例えば $-40^{\circ}\sim 100^{\circ}\text{C}$ ）に渡る性質の保持を特徴とする新規の繊維強化可とう性複合構造物が提供される。本発明により調製された可とう性複合体は、特に複合ドライブシャフト、

(1 4)

トルクチューブ、動力伝達継手、外装、タンク・トラック・パッド、ホース、下水道管コネクタ、シユート・コンベアベルト、ソリッドタイヤおよび空気タイヤの製造用に適する。

さらに詳しくは、本発明により、硬化性マトリックス材料と該マトリックス材料に埋め込まれた少なくとも1つの繊維強化材からなる新規の構造材料が提供される、そして前記の硬化性マトリックスは本質的に、

- (a) p-フェニレン・ジイソシアナート、m-フェニレン・ジイソシアナート、1,4-シクロヘキシル・ジイソシアナート、テトラメチルキシリル・ジイソシアナートおよびジメチルジフェニル・ジイソシアナートからなる群から選んだ少なくとも1つのジイソシアナート化合物と、1つの水酸基および1つのチオール基を含有する化合物を含み、2つの水酸基またはチオール基の存在を特徴とする少なくとも1つのポリオールまたはポリチオールとの反応生成物からなる少なくとも1つの

(15)

少なくとも2つの炭素原子と2つだけの活性水素原子を有する少なくとも1つの化合物（活性水素を含有する基は水酸基またはチオール或いはその両方に行うことができる）との反応生成物からなる。イソシアナートと活性水素含有化合物との割合は、得られたポリポリマーが2〜12重量%の範囲内の遊離イソシアナート含量を有するように調節する。

前記ジイソシアナートは前記以外の周知ジイソシアナートと実質的に60%まで置換できる、そしてそれはトルエン・ジイソシアナートのような立体障害のジイソシアナート、特に芳香族ジイソシアナートが望ましい。一般的規則として脂肪族のジイソシアナートの量は、さらに立体障害の多い化合物に比べて低い、例えば40%以下の桁にする。かかる置換は一般に経済的には望ましいが、最適な性質を有さないプレポリマーをもたらし恐れがある。従つて、ルーチンの性質についてのある程度の実験が必要である。

本発明の必要なイソシアナート官能性プレポリ

(17)

イソシアナート官能性ポリウレタン・プレポリマーと；

- (b) 2〜20の炭素原子を有する少なくとも1つの単量体のジオールまたはジチオール、との混和物からなる弾性ポリウレタン組成物からなる。

また、本発明により、本発明の構造材料から成形された新規の繊維強化可とう性複合体構造物が提供される。

さらに、本発明により、本発明の構造材料を利用した繊維強化可とう性複合体構造物の製造法が提供される。

作 用

本発明の成功に必須である弾性ポリウレタン・プレポリマーはm-フェニレン・ジイソシアナート、p-フェニレン・ジイソシアナート、1,4-シクロヘキシル・ジイソシアナート、テトラメチルキシリル・ジイソシアナート、およびジメチルジフェニル・ジイソシアナートからなる第1の群から選んだ少なくとも1つのジイソシアナートと、

(16)

マーを生成するために用いる活性水素原子含有化合物は、炭素原子が2〜20の単量体ジオール、炭素原子が2〜20の単量体ジチオールおよび重合体のジオールおよびジチオールを含み、例えばポリエステル、ポリエーテル、ポリアセタール、ポリカーボネートおよび脂肪族連鎖に少なくとも1つのチオ基および/または少なくとも1つのジチオ基（望ましくは少なくとも1つのチオ基）を有する脂肪族二価ポリオールを含む、そして前記重合体のジオールおよびジチオールは2つの水酸基またはチオール基および200〜6000、望ましくは300〜3000の分子量を有する。特に望ましい活性水素原子含有化合物はポリエーテル・ジオールである、そしてポリテトラメチレングリコール・エーテルが最近の選択される出発化合物である。これらの化合物およびそれらの製造法は周知であるので、代表的な材料の詳細な説明または列記は不要と考えられる。

本発明の実施に必須であるウレタン・プレポリマーは技術的に周知の従来の方法を用いて調製さ

(18)

れる。第1の群のイソシアナート化合物は、活性水素含有化合物と反応させる前に可溶化を要する固体材料である。1つの効果的方法において、適量の乾燥イソシアナート化合物フレークを窒素ブランケット下で脱ガスした乾燥溶融ポリオールに溶解させる。イソシアナート化合物を溶解させた後、反応温度をイソシアナート化合物の融点以上に上昇させる。所望のイソシアナート含量終点に達したら、反応器を窒素をパージングし、反応混合物を冷却して反応を停止させる。そのプレポリマーは直ちに使用できるまたは貯蔵できる(将来の使用のために窒素下で貯蔵することが望ましい)。

本発明の実施に使用される硬化剤は2~20の炭素原子と2つの活性水素原子を有する化合物にすることができる。(活性水素原子を含む基は水酸基またはチオール或いはそれらの両方にすることができる)。それらの硬化剤は360以下の分子量を有することが望ましい。代表的な化合物は1,4-ブタン・ジオール、1,2-エタン・ジオール、1,2-プロパン・ジオール、1,6-(19)

ト含量を基準にして化学量論量の0.9~1.15を使用する。硬化剤は化学量論量の95%で使用する。ことが望ましい。

繊維強化素子は該強化素子を少なくとも被覆するために液体硬化性弾性マトリックス組成物で処理する。繊維素子はそのマトリックス組成物を含浸する。弾性マトリックス組成物で処理された強化素子のシートまたはブライは所望の厚さおよび構造に積層することができる。また、場合によっては、処理した強化素子の粗糸、テープ、フィラメント、等をマンドレルのような成形表面に積重ねることができる。

本発明の複合構造物の硬化は70~160℃の温度および大気圧から10MPaの圧力下で行う。時には、硬化繊維強化複合体の最終特性を考慮して、同じ温度範囲で大気圧下において24時間まで後硬化をすることができる。

次の実施例は本発明をさらに説明するために示す。特にことわらない限り、全ての成分の量は重量部である。

(21)

ヘキサン・ジオール、ジプロピレン・グリコール、ヒドロキノン・ジ(β-ヒドロキシ・エチル)エーテル、およびレソシノール・ジ(β-ヒドロキシ・エチル)エーテルを含む。

繊維強化材は短または長繊維の形或いは多くのフィラメントからなる糸、不織および織り布、粗糸またはテープの形にすることができる。典型的な繊維強化材は炭素繊維、ホウ素繊維、芳香族アミド繊維、アスベスト繊維、ガラス繊維、およびシリカ、シリカ・アルミナ、硝酸カリウム、炭化ケイ素、窒化ホウ素およびホウ素の繊維を含む、そして炭素およびガラス繊維が特に望ましい。繊維強化材は20~90重量%、望ましくは30~85重量%の量で存在する。

本発明の実施に必須である硬化性弾性マトリックス組成物の調製において、イソシアナート官能性プレポリマーと単量体硬化剤は使用前に混合される。前もつて脱ガスした予備乾燥溶融硬化剤を溶融プレポリマーに添加することが望ましい。硬化剤の量はプレポリマーと共に遊離イソシアナート(20)

実施例1

プレポリマーはポリテトラメチレン・グリコール(650MW)とp-フェニレン・ジイソシアナートとを1:2のモル比で反応させることによつて調製した。ポリテトラメチレン・グリコールは110~120℃の温度、20mmHg以下の圧力で15時間脱ガスした。脱ガスしたポリオールに固体のp-フェニレン・ジイソシアナートを添加して、90~95℃の温度で窒素ブランケット下でNCOのパーセント理論値(7.5%)の0.5%以内に低下するので反応させた。

かく調製したプレポリマー210gを95%化学量論量の1,4-ブタンジオールと混合し、得られた混合物を密閉した引張試料用型内で100℃の温度と35MPaの圧力下で2時間硬化させた。その引張試料(スラブ)は次に大気圧下の炉内において100℃で16時間後硬化させた。硬化スラブの動的機械的性質は流動測定学の動的分光計で-60℃~150℃の温度範囲内および1Hz~10Hzの周波数に渡つて測定した。引張モジ

(22)

ユラスおよび引張強さは万能試験機で測定した。それらの性質を第1表に示す。第1表には比較のために、市販のブレポリマーから調製したウレタン・エラストマーを同じ方法で硬化および試験した性質を示す。

実施例2

ブレポリマーは実施例1と類似の方法で調製した、反応成分は分子量が1000のポリテトラメチレン・グリコールとパラフェニレン・ジイソシアナートであつた。試験試料は実施例1と同様の方法で調製、硬化そして試験した。結果を第1表に示す。

実施例3

ブレポリマーは実施例1と同様の方法で調製した。反応成分は分子量が1500のポリテトラメチレン・グリコールとパラフェニレン・ジイソシアナートであつた。試験試料は実施例1と同様の方法で調製、硬化そして試験した。結果を第1表に示す。

(23)

ラメチレン・グリコールおよび1,4-トランスシクロヘキシル・ジイソシアナートとトルエン・ジイソシアナートの1:1の混合物であつた。試験試料は実施例1と同様の方法で調製、硬化および試験した。結果を第1表に示す。

実施例8

ブレポリマーは、反応成分がポリテトラメチレン・グリコール(分子量1000)とジメチルジフエニル・イソシアナートであつたことを除いて、実施例と同じ方法で調製した。試験試料は実施例1と同様の方法で調製、硬化および試験した。結果を第1表に示す。

実施例9

実施例2で調製したブレポリマーを9.5%化学量論量のレソルシンノール・ジ(β -ヒドロキシエチル)エーテルと混合して、密閉した引張試料用型内において100℃および3.5MPaの圧力下で硬化させた。その引張試料用スラブは次に100℃の炉内において大気圧下で16時間後硬化させた。硬化スラブの動的機械的性質は流動測定学の

(25)

実施例4

ブレポリマーは実施例1と同じ方法で調製した、反応成分は分子量が2000のポリテトラメチレン・グリコールとパラフェニレン・ジイソシアナートであつた。試験試料は実施例と同様の方法で調製、硬化および試験した。結果を第1表に示す。

実施例5

ブレポリマーは実施例1と同様の方法で調製した、反応成分は分子量が775のポリカーボネート・ジオールとパラフェニレン・ジイソシアナートであつた。試験試料は実施例1と同様の方法で調製、硬化そして試験した。結果を第1表に示す。

実施例6

ブレポリマーは実施例1と同様の方法で調製した、そして反応成分は分子量が550のポリカプロラクトンとパラフェニレン・ジイソシアナートであつた。

実施例7

ブレポリマーは実施例1と同様の方法で調製した、そして反応成分は分子量が650のポリテ

(24)

動的分光計で-68℃~150℃の温度範囲および1Hz~10Hzの周波数で測定した。引張モジュラスおよび引張強さは万能試験機で測定した。結果を第1表に示す。

実施例10

ブレポリマーは実施例1の方法に従つて調製した、そして対照A、対照B、および対照Cのブレポリマーと同定した。対照Aのブレポリマーはトルエン・ジイソシアナートと分子量が1000のポリテトラメチレン・グリコールから調製し；対照Bのブレポリマーはトルエン・ジイソシアナートと分子量が650のポリテトラメチレン・グリコールから調製し；対照Cのブレポリマーはメチレンビス(フエニル・イソシアナート)と分子量が650のポリテトラメチレン・グリコールから調製した。

対照AおよびBのブレポリマーは、対照Cのブレポリマーが1,4-ブタン・ジオール(3)とトリメチロールプロパン(1)の3:1の混合体の9.5%化学量論量で硬化されたことを除いて、対照Cの

(26)

ように実施例1の方法に従つて95%化学量論量のメチレン-ビス(ジクロロ-アニリン)で硬化された。試験試料は実施例1の方法に従つて調製、硬化および試験した。結果を第1表に示す。

実施例11

実施例1の方法に従いて、本質的に実施例2のプレポリマーと95%化学量論量の1,4-ブタン・ジオールからなる第1のマトリックス組成物、および本質的に対照Cのプレポリマーと95%化学量論量の1,4-ブタジエン・ジオールとトリメチロール-プロパンとの3:1の混合体からなる第2のマトリックス組成物を調製した。

繊維ガラス複合パネルはフィラメントワインディング法により組成物の各々から調製し、そのパネルは密閉型内で100℃および3.5MPaの圧力下で硬化する。複合体の動的モジュラスおよび減衰(タンゼントδ)は流動測定学の動的分光計を用いて測定した。実施例2のウレタンから作つた複合体のタンゼントδは対照Cのウレタンから作つた複合体の値より20℃の温度において著し

(27)

ドライブ・チューブは1145N-mの一定トルクおよび6°の非整列で周期的振動ねじりと曲げたわみを受けた。エポキシ含有のマトリックス組成物から調製したドライブ・チューブは60rpmの速度で5800サイクルの後で破壊した。第2のマトリックス組成物から調製したドライブ・チューブは180rpmの速度で10000サイクル後にこわれた。第1のマトリックス組成物から調製したドライブ・チューブは600rpmの速度で 5.5×10^6 サイクルの後でも破壊の徴候を示さず、35~37℃の比較的一定の温度を保つた。

(29)

く低く、温度に対する感度が低い。タンゼントδは20℃で対照パネルより25倍大きく、損失モジュラスはこの温度で対照パネルより10倍大きい。

実施例12

実施例11の第1および第2マトリックス組成物およびポリアミド硬化剤を混合したビスフェノールAポリグリシジルエーテルからなる第3のマトリックス組成物を使用して、それら所定のマトリックス組成物を含浸したB-ガラス繊維をフィラメントワインディングによつて繊維強化ドライブ・チューブを作製した。シャフトは全て±45°の配置角度で巻かれた。第1および第2のマトリックス組成物から調製したドライブ・チューブは次の寸法であつた：外径49mm、内径31.5mm、壁厚8.76mm、全長1117.6mm、エポキシを含有する第3のマトリックス組成物から調製したドライブ・チューブは次の寸法であつた：外径44.1mm、内径31.4mm、壁厚6.27mm、全長1117.6mm。全ての場合に繊維の体積は62%であつた。

(28)

第1表

対照 実施例	A B C 1 2 3 4 5 6 7 8 9	せん断モジュラス $\sigma, 20^\circ\text{C}$ (ダイナ/cm ²)	タンゼント δ 室温	温度(℃) σ タンゼント σ , 最大	引張モジュラス $\sigma, 34^\circ\text{C}$ 20℃, MPa	引張強さ $\sigma, 20^\circ\text{C}$ MPa
対照	A	1.8×10^8	.08	-30	436	349
対照	B	4×10^8	.08	80	4367	611
対照	C	4×10^8	.25	40	873	437
実施例	1	9×10^8	.024	-22	236	393
	2	7×10^8	.017	-45	1175	400
	3	4.5×10^8	.017	-50	799	445
	4	3.5×10^8	.035	-55	545	310
	5	1.1×10^9	.08	-10	1517	435
	6	1.5×10^9	.11	0	2856	352
	7	8×10^8	.05	-40	-	-
	8	6×10^8	.03	-35	733	310
	9	7×10^8	.02	-40	-	-

(30)